

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-166218

(43)Date of publication of application : 11.06.2002

(51)Int.Cl.

B05D 1/18

H01M 2/16

(21)Application number : 2001-282804

(71)Applicant : TEIJIN LTD

(22)Date of filing : 18.09.2001

(72)Inventor : YANAGI YOJI

KITAGISHI YASUSHI

HONMOTO HIROYUKI

OMICHI TAKAHIRO

(30)Priority

Priority number : 2000288403

Priority date : 22.09.2000

Priority country : JP

(54) SIMULTANEOUS COATING METHOD OF BOTH SIDES

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a simultaneous coating method of both sides that is good in terms of industrial productivity and can simultaneously form a high-molecular compound layer which has a uniform thickness on film's both sides, which film is prepared by impregnating a high molecular compound in a porous thin film.

SOLUTION: This invention relates to a simultaneous coating method of both obverse and reverse sides with a thin film having a uniform thickness. The porous thin film having penetrating holes on the obverse and reverse sides carrying a coating liquid including a high molecular compound is passed through between two rollers which are oppositely positioned by keeping a prescribed clearance via a transportation channel of the film and rotated with a prescribed circumferential rotation speed in the direction reverse to the transportation direction of the film to impregnate the coating liquid into the holes to form the thin film of a uniform thickness.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-166218

(P2002-166218A)

(43)公開日 平成14年6月11日(2002.6.11)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード(参考)
B 0 5 D 1/18		B 0 5 D 1/18	4 D 0 7 5
H 0 1 M 2/16		H 0 1 M 2/16	Z 5 H 0 2 1

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願2001-282804(P2001-282804)
(22)出願日 平成13年9月18日(2001.9.18)
(31)優先権主張番号 特願2000-288403(P2000-288403)
(32)優先日 平成12年9月22日(2000.9.22)
(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000003001
帝人株式会社
大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号
(72)発明者 柳 陽二
山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式
会社岩国研究センター内
(72)発明者 北岸 泰
山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式
会社岩国研究センター内
(74)代理人 100077263
弁理士 前田 純博

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 両面同時塗工方法

(57)【要約】

【課題】 工業生産性に優れた、多孔質薄膜中に高分子化合物を含有せしめかつ膜両面に均一な厚みの高分子化合物層を同時に形成することができる、両面同時塗工方法を提供する。

【解決手段】 高分子化合物を含む塗液を保持せしめた表裏に連通した孔を有する多孔質薄膜を、該薄膜の搬送路を介し所定のクリアランスを有して対峙し、且つ該薄膜の搬送方向と逆方向に所定の回転周速で回転する二つのロールの間を通過させ、該薄膜の孔中に該塗液を含浸せしめ且つ該薄膜の表裏に均一な厚みの塗膜を形成する両面同時塗工方法など。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 高分子化合物を含む塗液を保持せしめた表裏に連通した孔を有する多孔質薄膜を、該薄膜の搬送路を介し所定のクリアランスを有して対峙し、且つ該薄膜の搬送方向と逆方向に所定の回転周速で回転する二つのロールの間を通過させ、該薄膜の孔中に該塗液を含浸せしめ且つ該薄膜の表裏に均一な厚みの塗膜を形成する両面同時塗工方法。

【請求項 2】 該薄膜の厚みが、 $7\mu\text{m}\sim 60\mu\text{m}$ 、多孔度（薄膜の厚みと質量から算出される薄膜の見かけ密度と薄膜構成体の実密度の比率）が $30\%\sim 70\%$ である請求項 1 記載の塗工方法。

【請求項 3】 該薄膜が、不織布で透気度（ガーレー値；JISP8117）が 10 秒以下である請求項 1 または 2 に記載の塗工方法。

【請求項 4】 該薄膜が、微多孔膜で透気度（ガーレー値；JISP8117）が 50 秒～500 秒である請求項 1 または 2 に記載の塗工方法。

【請求項 5】 該高分子化合物が、ポリ弗化ビニリデンの共重合体である請求項 1～4 のいずれかに記載の塗工方法。

【請求項 6】 該塗液が、該高分子化合物と水溶性溶媒とからなる粘度が $0.01\text{Pa}\cdot\text{s}\sim 50\text{Pa}\cdot\text{s}$ の塗液である請求項 1～5 のいずれかに記載の塗工方法。

【請求項 7】 該ロールが、その表面の表面粗さが 6.3S 以下である請求項 1～6 のいずれかに記載の塗工方法。

【請求項 8】 該ロールが、巻き線式ワイヤーバーもしくは溝切りロールである請求項 1～6 のいずれかに記載の塗工方法。

【請求項 9】 請求項 1～8 のいずれかに記載の塗工方法により表裏に連通した孔を有する多孔質薄膜に高分子化合物を含む塗液を塗工し、次いで該高分子化合物を固化させる、該薄膜の孔中に該高分子化合物が充填され且つ該薄膜の表裏に均一な厚みの該高分子化合物を含む膜を有する複合膜の製造方法。

【請求項 10】 該複合膜が、リチウムイオン二次電池用セパレータである請求項 9 記載の複合膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、例えばフィルムや不織布などの表裏に連通した孔を有する多孔質薄膜の表裏両面に高分子化合物を含む塗液を含浸・塗布し均一な厚みの塗膜を形成する塗工方法に関する。さらに本発明は、かかる塗工方法を用いた、例えばリチウムイオン二次電池用セパレータの製造に利用することのできる、表裏に連通した孔を有する多孔質薄膜の孔中に高分子化合物が充填され且つ該薄膜の表裏に該高分子化合物を含む均一な厚みの膜を有する複合膜の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 フィルムや不織布といった面状体を基材とし、その基材の両面に高分子化合物を含む塗膜を形成する両面塗工方法としては、たとえば基材を塗液の中に浸漬した後に引き上げて計量するディップ塗工方法（例えば特開平 7-289964 号公報）、基材に片面塗工した後に連続してその反対面に同様に片面塗工する片面逐次塗工方法（例えば特開昭 55-500893 号公報）、ダイやコーティングロールにより計量した塗工液を基材に転写する転写式塗工方法（例えば特開昭 62-42764 号公報）が知られている。

【0003】 ディップ塗工方法においては基材に高分子化合物を含む塗液を塗布した後にその基材を固定バーやドクターブレードもしくはロールによりニップし計量する。固定式の計量方法である固定バーやドクターブレードでは基材送り出し方向の反対面（計量部）が汚れるため、塗工筋や塗工斑が頻繁に発生し、連続運転に適用できないという問題がある。またロールによりニップし塗布する方法では塗液の乱れ等により塗膜の表面が荒れてしまうという問題がある。

【0004】 片面逐次塗工方法もしくは転写式塗工方法は、基材が表裏に連通した孔を有する多孔質薄膜の場合、塗液の含浸が不十分であり、また転写後の塗膜が固化するまでの間に薄膜中に浸透してしまうため塗膜の厚みを一定に保持できない。一方、従来、例えばリチウムイオン二次電池などの電池用セパレータ（多孔性基材と電解質とからなる複合膜）の製造方法として、ディップ塗工方法を利用した方法（例えば特開昭 53-36643 号公報）、片面逐次塗工方法を利用した方法（例えば特開平 10-162802 号公報）などがある。

【0005】 しかしながらこれらの方法では、上記の塗工方法で説明したのと同様な、塗工斑が発生するなどの問題や、含浸が不十分である、あるいはまた、塗膜の厚みを一定に保持できないなどの問題があり、多孔性基材の孔中に電解質が含浸せしめられ且つ基材の両面に均一な厚みの電解質膜を形成せしめるには不十分であった。さらに、従来法には、連続生産の安定性やコストなど工業生産上の問題もあった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、長時間の連続運転が可能であるなどの工業生産性に優れた、表裏に連通した孔を有する多孔質薄膜の孔中に高分子化合物を含む塗液を十分に含有せしめ且つ該薄膜の表裏面に該塗液からなる均一な厚みの塗膜を同時に形成することができる、両面同時塗工方法を提供することにある。さらに本発明の目的は、上記塗工方法をその工程に含む、表裏に連通した孔を有する多孔質薄膜の孔中に高分子化合物が充填され且つ該薄膜の表裏に該高分子化合物を含む均一な厚みの膜を有する複合膜の製造方法を提供することにある。また本発明の目的は、電池用セパレータとして用いることができる上記複合膜の製造方法を提

供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、表裏に連通した孔を有する多孔質薄膜に対して高分子化合物を含む塗液を過剰量保持せしめ、次いでこの薄膜を、この薄膜の搬送路を介し所定のクリアランス部を有して対峙し、且つ該薄膜の搬送方向と逆方向に回転する二つのロールの間を通過させることで、この二つのロールのクリアランス部でこの薄膜に付着した塗液にせん断力をかけ、塗液の圧力を上昇させ、且つ二つのロールで過剰な塗液を掻き取ると同時に塗膜表面を整えることによりかかる問題が解決されることを知見して本発明に到達したものである。

【0008】すなわち本発明の第一の発明は、高分子化合物を含む塗液を過剰量保持せしめた表裏に連通した孔を有する多孔質薄膜を、該薄膜の搬送路を介し所定のクリアランスを有して対峙し、且つ該薄膜の搬送方向と逆方向に回転する二つのロールの間を通過させ、該薄膜の孔中に該塗液を含浸せしめ且つ該薄膜の表裏面に均一な厚みの塗膜を形成する両面同時塗工方法である。

【0009】かかる第一の発明には、

2. 該薄膜の厚みが $7\mu\text{m} \sim 60\mu\text{m}$ 、多孔度が30%～70%である上記発明記載の塗工方法。
3. 該薄膜が、不織布で透気度（ガーレー値；JISP8117）が10秒以下である上記発明または2に記載の塗工方法。
4. 該薄膜が、微多孔膜で透気度（ガーレー値；JISP8117）が50秒～500秒である上記発明または2に記載の塗工方法。
5. 該高分子化合物が、ポリ弗化ビニリデンの共重合体である上記発明～4のいずれかに記載の塗工方法。
6. 該塗液が、該高分子化合物と水溶性溶媒とからなる粘度が $0.01\text{Pa}\cdot\text{s} \sim 50\text{Pa}\cdot\text{s}$ の塗液である上記発明～5のいずれかに記載の塗工方法。
7. 該ロールが、その表面の表面粗さが 6.3S である上記発明～6いずれかに記載の塗工方法。
8. 該ロールが、巻き線式ワイヤーバーもしくは溝切りロールである上記発明～6いずれかに記載の塗工方法。

が含まれる。

【0010】さらに本発明の第二の発明は、上記発明～8のいずれかに記載の塗工方法により表裏に連通した孔を有する多孔質薄膜に高分子化合物を含む塗液を塗工し、次いで塗工された該薄膜を水系の凝固浴に浸漬して該高分子化合物を固化させる、該薄膜の孔中に該高分子化合物が充填され且つ該薄膜の表裏に均一な厚みの該高分子化合物を含む膜を有する複合膜の製造方法である。かかる第二の発明には、該複合膜がリチウムイオン二次電池用セパレータである複合膜の製造方法、が含まれる。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明の第一の発明（塗工方法）において使用される表裏に連通した孔を有する多孔質薄膜としては、例えば不織布、織物、紙様シート、または微多孔膜などの薄膜状のものが挙げられる。これらは、2種以上を組み合わせて用いることもできる。また、これらの多孔質薄膜の材料としては、特に限定されるものではないが、例えば、半芳香族または全芳香族ポリエステル（例えばポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリオレフィン（例えばポリプロピレン、ポリエチレン、ポリアミド、ポリイミド、ポリフェニレンスルフィド、ポリスルホン）などを挙げられる。これらのなかでも、本発明の多孔質薄膜の形状としては不織布状シートおよび微多孔膜が好ましい。

【0012】また本発明の多孔質薄膜としては特に限定はないが、膜厚 $5 \sim 100\mu\text{m}$ 、多孔度20%～75%、より好ましくは膜厚 $7 \sim 60\mu\text{m}$ 、多孔度30%～70%である。これらのうちでも膜厚 $7 \sim 50\mu\text{m}$ 、多孔度40～60%、透気度（ガーレー値；JISP8117）10秒以下以下なかでも0.001秒以上5秒以下の不織布または、膜厚 $7 \sim 50\mu\text{m}$ 、多孔度40～60%、透気度（ガーレー値；JISP8117）50秒～500秒なかでも100～400秒の微多孔膜がより好ましい。膜厚 $5\mu\text{m}$ 未満では例えばリチウムイオン二次電池用セパレータ用途では強度不足となりがちのため好ましくなく、膜厚 $100\mu\text{m}$ を超えると例えばリチウムイオン二次電池用セパレータ用途ではインピーダンスが高くなるため好ましくない。

【0013】具体的にこのような多孔質薄膜として、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリエチレンなどの不織布で目付量が $3\text{g} \sim 30\text{g}/\text{m}^2$ で膜厚が $7 \sim 50\mu\text{m}$ のもの、およびポリプロピレンやポリエチレンなどの微多孔膜で膜厚が $7 \sim 50\mu\text{m}$ のものを例示することができる。本発明において使用される高分子化合物としては特に限定されるものではなく、得られる複合膜の使用目的に応じて適宜選択すればよく特に制限されない。

【0014】例えば、本発明の複合膜を電池やコンデンサー用のセパレータとして利用する場合は、高分子化合物としてポリ弗化ビニリデン、ポリアクリルニトリル、ポリアルキレンオキシド、ポリメチルメタクリレートまたはこれらの共重合体などを挙げるができる。これらの高分子化合物は単独で、或いは2種以上を組み合わせ用いることができる。また必要に応じて、これら高分子化合物に安定化剤などを適量添加して用いることもできる。この中でも特に電気化学的に安定なポリ弗化ビニリデンの共重合体が好適に用いられる。

【0015】本発明において使用される高分子化合物を含む塗液としては、高分子化合物を溶媒に溶解したもの、該化合物の微粒子を水系溶媒に分散させたもの（ラ

テックス溶媒)、該化合物単独もしくはそれと可塑化剤との混合物を加熱し、熔融状態としたものが挙げられる。これらの内でも特に塗液の粘度の調整が容易なことから該化合物を溶媒に溶解したものが好適に用いられる。この際用いる溶媒としては多孔質薄膜基材とのぬれ性が良好で、しかも該基材を膨潤、溶解せしめないものが好適に用いられる。例えば、高分子化合物がポリ弗化ビニリデン、ポリアクリルニトリル、ポリアルキレンオキシド、ポリメチルメタクリレート、またはこれらの共重合体などである場合には、溶媒としては、N、N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N、N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、アセトニトリルなどの水溶性溶媒やアセトンなどの揮発性溶媒が好ましいものとして挙げられる。なかでも、上記の水溶性溶媒が好ましい。

【0016】またこの塗液には基材とのぬれ性改善の目的から界面活性剤等の第3成分を添加および/または多孔質薄膜基材に親水化処理をほどこしても構わない。また塗液には複合膜の強度を向上する等の目的から無機粒子等の第3成分を添加しても構わない。本発明の塗液の粘度、乾燥性などの物性は、適宜調整することができるが、塗液が高分子化合物と水溶性溶媒とからなる場合には、かかる塗液の粘度は0.01Pa・s~50Pa・sであるのが好ましい。0.01Pa・s未満では、塗布後の塗液の表面性が悪くなりがちであり、50Pa・sを超えると流動性が悪化し塗布そのものが困難となりがちである。粘度がこの範囲内であると塗布を安定して行うことが可能となり好ましい。

【0017】多孔質薄膜に塗液を保持せしめる方法としては、例えば含浸法、スプレー法など特に限定されないが、浸漬浴に薄膜を浸漬・通過させる方法のほかに、後記の図2に示すように2つのダイ7、8を用いて多孔質薄膜の両面に塗液を塗布することも可能である。保持せしめる塗液の量は、多孔質薄膜の孔中に充填せしめる高分子化合物の量と該薄膜の表裏に均一に形成しようとする高分子化合物を含む膜の厚み、高分子化合物を含む塗液の物性や該多孔質薄膜への塗液の保持性などに応じて適宜調整することができる。また塗液は、多孔質薄膜の表裏両面に保持させるのが、この薄膜の孔中に塗液を含浸させ且つ表裏に同時に均一な塗膜を形成させる上で好ましい。

【0018】本発明の塗工方法では、次いで最終的に孔中に所望量を充填せしめ表裏に均一な膜を形成せしめるのに必要な量に対して過剰量の塗液を保持する多孔質薄膜を、該薄膜の搬送路を介し所定のクリアランスを有して対峙し、且つ該薄膜の搬送方向と逆方向に回転する二つのロールの間を通過させる。薄膜の搬送方向としては、後記の図1などに示したような下向き、あるいはその逆に上向き、または横向きなど特に限定されず、多孔質薄膜への塗液の保持性に応じて、あるいは粘度、乾燥

性など塗液の物性に応じて、工程の全体から適宜選択することができる。一般的には、本発明の目的や工程の効率性から、下向きないし上向き、なかでも下向きに搬送するのが好ましい。

【0019】二つのロールは、多孔質薄膜の搬送方向と逆方向に回転する。これにより、二つのロールのクリアランスで薄膜に塗布した塗液にせん断力をかけ、塗液の圧力を高めることにより薄膜の孔中に塗液を十分含浸せしめることができる。なおこの場合、多孔質薄膜の形状が不織布状シートである場合には、その孔中に十分量の塗液を充填せしめることができる。一方、多孔質薄膜の形状が微多孔膜の場合には、孔の口径にもよるが一般的にはその表面孔中において塗液を充填せしめることができる。それと同時に二つのロールにより過剰な塗液を両面同時に掻き取り、その掻き取った過剰な塗液をロール上で順次搬送し、たとえば接触式のブレードを用いた掻き落とし装置を使用して任意の位置でロール上から塗液を掻き落とすことによりロール表面を清浄にすることができる。

【0020】あるいは塗液の粘度が0.1Pa・s以上である場合には、図5に示すように浸漬浴4およびロール1、ロール2を一体化し二つのロール上部で浸漬浴の下面をシールすることによりたとえば接触式のブレードを用いた掻き落とし装置を省略することが可能である。これにより薄膜に保持せしめた塗液のうち過剰な塗液を掻き落とす直前のロールは常にロール表面に塗液の付着がなく清浄に保たれるようにすることができる。この結果、ニップ式で発生した筋の発生もなく、連続運転時に固定式の計量方法のような計量部の汚れが発生せず長時間均一厚みの塗膜を得ることが可能となる。

【0021】本発明においては、二つのロールのクリアランスおよびロールの回転周速や回転周速比を制御することにより、二つのロールのクリアランスで多孔質薄膜に付着した塗液にかかるせん断力を変化させ発生する塗液の圧力を調整することが可能となり、多孔質薄膜の孔中への塗液の含浸度合いを制御するとともに、ロールによって掻き落とす過剰な塗液の量を変化させてこの薄膜の表裏の塗膜の厚みを同時に目標厚みに制御することが可能となる。

【0022】本発明に使用されるロールは表面粗さが6.3S以下、なかでも0.1S以上6.3S以下であることが好ましく、さらに円筒度および真円度が高いことが好ましいが、その表面粗さ、円筒度および真円度は塗膜の要求平滑度による。またロール表面の材質としては特に限定されるものではないが、使用する塗液の種類に応じて塗液とのぬれ性の良い材質を選択することが好ましい。

【0023】また、ロールとして巻き線式のワイヤーバーまたは溝切りロールを使用することも可能である。ロールとして巻き線式ワイヤーバーを使用する場合にはワ

イヤーバーの巻き線の径を変えることで塗膜の厚みの制御が容易となるので好ましい。溝切りロールを使用する場合には溝切りロールの溝の深さおよび／または溝の幅および／または溝のピッチを変えることでも塗膜の厚みの制御が可能である。

【0024】本発明の両面同時塗工方法に用いられる装置を特に限定するものではないが、更に具体的に、例えば図1、2、および5の装置を用いた場合を代表例として説明する。図1、2は本発明に係る一つの実施例の両面同時塗工方法の概略を示す図面である。これらの両面同時塗工方法では高分子化合物を含む塗液の入った浸漬浴4または2つの対向させて配置したダイ7、8を用い、さらに回転するロール1とロール2を薄膜の搬送路を介して対峙するよう平行に、相互間のクリアランス1を設けて配置している。

【0025】ロール1とロール2の間のクリアランス1は任意に調整可能である。またロール1およびロール2はそれぞれ独立して駆動されておりロールの回転周速は無段階で変化させることが可能である。その回転周速はエンコーダーやタコメータ等を用いてロールの回転数を測定し、ロールの径を用いて演算することにより算出する。ロール1および／またはロール2の回転周速を変化させることにより塗膜の厚みを両面同時に正確に制御することが可能である。

【0026】この両面同時塗工方法では図中矢印の方向に搬送される薄膜3を図1に示す高分子化合物を含む塗液5の入った浸漬浴4に浸漬・通過させるか、または図2に示す高分子化合物を含む塗液5を供給する2つのダイ7、8を用いて、薄膜の孔中に所望量の塗液を含浸せしめかつ高分子化合物層の所望量の膜厚を与えるように、薄膜両面にこれらの所望量に対し過剰量の塗液5を保持せしめる。

【0027】次いで、薄膜の移動方向と逆方向に回転する、表面が平滑な、好ましくは表面粗さが6.3S以下である、ロール1とロール2とで挟み込んだ状態で、薄膜3に付着した塗液5のうち過剰な塗液5'を薄膜上から表裏両面同時に掻き落とす。本発明の方法では、好ましくは掻き落とした過剰な塗液5'はロールで搬送され任意の位置で接触式のブレードを用いた掻き落とし装置6を使用してロール上から掻き落とすことができる。これにより、ロール表面を、薄膜から掻き落とした過剰な塗液5'が付着する前の清浄な状態でき、そのため連続した塗膜の形成を行えるので好ましい。

【0028】次に本発明の第二の発明（上記第一の発明（塗工法）を用いて、多孔質薄膜と高分子化合物からなる複合膜の製造方法）について説明する。本発明の複合膜の製造方法は、上記塗工方法を用いて表裏に連通した孔を有する多孔質薄膜に高分子化合物を含む塗液を塗工し、次いで該高分子化合物を固化させ、該薄膜の孔中に該高分子化合物が充填され且つ該薄膜の表裏に均一な厚

みの該高分子化合物を含む膜を有する複合膜を製造する。

【0029】ここで、用いられる塗工方法、そのための多孔質薄膜、高分子化合物、塗液などは前述の本発明の第一の発明に関して説明したものと同様であり、その好適例も同様である。また、該塗膜を固化させる方法は、用いた塗液の性質により適宜選択することが出来る。例えば揮発性溶媒を用いた塗液の場合は塗工後溶媒の乾燥除去を実施すること（乾燥法）で、水溶性の溶媒を用いた塗液の場合は塗工後その塗膜を水系の凝固液に浸漬すること（湿式法）で、また熔融塗液を用いた場合は塗工後その塗膜を冷却することで多孔質薄膜／高分子化合物から複合膜を作成できる。これらのうちで塗布面の均一性、平滑性を保持したまま高分子化合物の固化が容易なため湿式法が好適に用いられる。

【0030】かくして、表裏に連通した孔を有する多孔質薄膜の孔中に高分子化合物が充填され且つ該薄膜の表裏に均一な厚みの該高分子化合物を含む膜を有する複合膜を得ることができる。高分子化合物として前述のポリ弗化ビニリデンの共重合体などを用い、多孔質薄膜として不織布または微多孔膜を用いた場合には、本発明の製造方法で得られた複合膜を、例えばリチウムイオン二次電池用のセパレータとして好適に用いることができる。

【0031】

【発明の効果】本発明の塗工方法によれば、塗工筋や塗工斑がなく、長時間の連続運転が可能な、多孔質薄膜の孔中に塗液を十分に含浸せしめ且つ薄膜の両面に均一な厚みの塗膜を同時に形成せしめる塗工方法が提供される。さらに本発明の複合膜の製造方法によれば、例えば電池用セパレータとして用いることのできる、塗工筋や塗工斑がなく、長時間の連続運転が可能な、表裏に連通した孔を有する多孔質薄膜の孔中に高分子化合物が充填され且つ該薄膜の表裏に該高分子化合物を含む均一な厚みの膜を有する複合膜の製造方法が提供される。

【0032】

【実施例】以下実施例により本発明を詳述する。実施例において用いた測定方法は下記のとおりである。

（1）膜厚の測定方法

接触式マイクロメーター（ミットヨ社製）で任意の点を多点計測して測定値とする。

（2）多孔度（薄膜の厚みと質量から算出される薄膜の見かけ密度と薄膜構成体の実密度の比率）の測定方法
面積Aの薄膜を（1）の膜厚の測定方法にて任意の点を多点測定し、その平均値を膜厚t、その膜の質量をm、その膜を構成する物質の実密度をρとすると多孔度は以下の式で算出される

$$\text{多孔度} = (m / (A \times t)) / \rho \times 100 (\%)$$

【0033】（3）透気度（ガーレー値；JIS P 8117）の測定方法

J I S P 8 1 1 7 に規定された測定方法に準じる

(4) 粘度の測定方法

B形粘度計(トキメック社製)を使用して測定する。

(5) 表面粗さの測定方法

電気的な触針式粗さ測定器(サーフテスト、ミットヨ社製)を使用して任意に選んだ10箇所の長さ8mmの部分について表面粗さ(最大高さ) R_{max} を測定、その最大値で表す。

【0034】[実施例1]

(1) 図1に示した装置を用いて、膜厚 $35\mu\text{m}$ 、多孔度 50% 、透気度が 0.5 秒、幅 150mm の(PET)不織布を速度 2m/分 で、表面材質がステンレスで、表面粗さが $1.6S$ であるロール1とロール2との間のクリアランス L を $120\mu\text{m}$ 、ロール1およびロール2の不織布の速度に対する回転周速比を 0.3 として、高分子化合物(ポリ弗化ビニリデン共重合体、エルフ・アトケム社製 $KYNAR2801$) を溶媒(N, N-ジメチルアセトアミド)に溶解した粘度 $5\text{Pa}\cdot\text{s}$ の塗液を目標膜厚(目標付着量) $40\mu\text{m}$ となるように含浸・塗工した。

【0035】次いで、塗液が含浸・塗工された不織布を水系の凝固浴に浸漬し塗膜を固化させた。得られた複合膜の膜厚計測を行った結果、該不織布中に該高分子化合物が十分含浸され且つ表裏の該高分子化合物の層の厚みがほぼ同一で多孔質薄膜全体の厚みが $40\mu\text{m} \pm 2\mu\text{m}$ という均一な複合膜が得られた。

【0036】(2) 次にロール1とロール2の間のクリアランス L を5水準変化させて、上記と同様の方法で複合膜を製造した。結果を図3に示した。図3から、クリアランス L を大きくすると塗液の膜厚は厚くなり、多孔質薄膜の厚みをクリアランスを調節することで均一に制御できることが分かる。

【0037】また同様に、クリアランス L は一定とし、ロールの回転周速を4水準変化させた。結果を図4に示す。図4から、多孔質薄膜の搬送速度に対するロールの回転周速比を大きくすると塗液の膜厚は薄くなり、多孔質薄膜の厚みをロールの回転周速を調節することで均一に制御できることが分かる。

【0038】[実施例2]実施例1の方法において、薄膜として微多孔膜を用いる以外は、同様にして、塗液を含浸・塗工し、複合膜を製造した。

【0039】すなわち、膜厚 $25\mu\text{m}$ 、多孔度が 45% 、透気度が 350 秒、幅 150mm の(PP)微多孔膜(セルガード2400番)を速度 2m/分 で、表面材質がステンレスで、表面粗さが $1.6S$ であるロール1とロール2との間のクリアランス L を $100\mu\text{m}$ 、ロール1およびロール2の微多孔膜の速度に対する回転周速比を 0.3 として、高分子化合物(ポリ弗化ビニリデン共重合体、エルフ・アトケム社製 $KYNAR2801$) を溶媒(N, N-ジメチルアセトアミド)に溶解した粘度

$5\text{Pa}\cdot\text{s}$ の塗液を目標膜厚(目標付着量) $35\mu\text{m}$ となるように含浸・塗工した。

【0040】次いで、塗液が含浸・塗工された微多孔膜を水系の凝固浴に浸漬し塗膜を固化させた。得られた複合膜の膜厚計測を行った結果、該微多孔膜中に該高分子化合物が十分含浸され且つ表裏の該高分子化合物の層の厚みがほぼ同一で多孔質薄膜全体の厚みが $35\mu\text{m} \pm 2\mu\text{m}$ という均一な複合膜が得られた。

【0041】[実施例3]実施例1の方法において、溶媒としてアセトンを用いる以外は、同様にして、塗液を含浸・塗工し、複合膜を製造した。

【0042】すなわち、膜厚 $35\mu\text{m}$ 、多孔度が 50% 、透気度が 0.5 秒、幅 150mm の(PET)不織布を速度 2m/分 で、表面材質がステンレスで、表面粗さが $1.6S$ であるロール1とロール2との間のクリアランス L を $100\mu\text{m}$ 、ロール1およびロール2の不織布の速度に対する回転周速比を 0.3 として、高分子化合物(ポリ弗化ビニリデン共重合体、エルフ・アトケム社製 $KYNAR2801$) を溶媒(アセトン)と可塑剤

(ジブチルフタレート)の混合溶液に溶解した粘度 $10\text{Pa}\cdot\text{s}$ の塗液を目標膜厚(目標付着量) $35\mu\text{m}$ となるように含浸・塗工した。

【0043】次いで、塗液が含浸・塗工された不織布を 60°C で乾燥し塗膜を固化させた後、エーテルで可塑剤を抽出した。得られた複合膜の膜厚計測を行った結果、該不織布中に該高分子化合物が十分含浸され且つ表裏の該高分子化合物の層の厚みがほぼ同一で多孔質薄膜全体の厚みが $35\mu\text{m} \pm 3\mu\text{m}$ という均一な複合膜が得られた。

【0044】[実施例4]実施例1の方法において、二つのロールとして巻き線式ワイヤーバーまたは溝切りロールを用いる以外は、同様にして、塗液を含浸・塗工し、複合膜を製造した。

【0045】すなわち、膜厚 $35\mu\text{m}$ 、多孔度が 50% 、透気度が 0.5 秒、幅 150mm の(PET)不織布を速度 2m/分 で、巻き線式ワイヤーバーにおいては巻き線の径を 0.2mm 、溝切りロールにおいては溝の幅を 0.2mm 、深さを 0.1mm 、ピッチを 0.2mm として、ロール1とロール2との間のクリアランス L を $60\mu\text{m}$ 、ロール1およびロール2の不織布の速度に対する回転周速比を 0.01 として、高分子化合物(ポリ弗化ビニリデン共重合体、エルフ・アトケム社製 $KYNAR2801$) を溶媒(N, N-ジメチルアセトアミド)に溶解した粘度 $5\text{Pa}\cdot\text{s}$ の塗液を目標膜厚(目標付着量) $40\mu\text{m}$ となるように塗布し湿式法により溶媒抽出を行い、塗膜を固化させた後に膜厚計測を行った結果、該不織布中に該高分子化合物が十分含浸され且つ表裏の該高分子化合物層の厚みがほぼ同一で多孔質薄膜全体の厚みが巻き線式ワイヤーバーにおいては $40\mu\text{m} \pm 2\mu\text{m}$ 、溝切りロールにおいては $40\mu\text{m} \pm 3\mu\text{m}$ とい

う均一な膜が得られた。

【0046】【実施例5】実施例1および3の方法で得られた複合膜をセパレータとして用いてリチウムイオン二次電池を作成したところ電池としての機能を発現することを確認した。

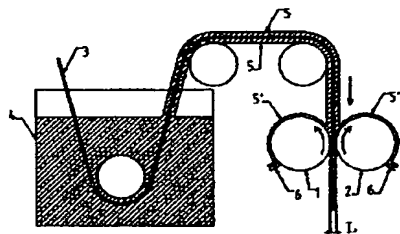
【0047】【比較例】ニップ方式およびダイによる転写方式で、実施例1と同様に塗布実験を行った。ニップ方式では筋状の欠陥が多発し膜厚の均一な塗膜を得ることが出来なかった。ダイによる転写方式では塗布後に不織布中の空隙への塗液の染み込みが発生し塗液塗布後に不織布の地合い（風合い）が塗膜表面に浮き出しまい厚み斑となった。

【図面の簡単な説明】

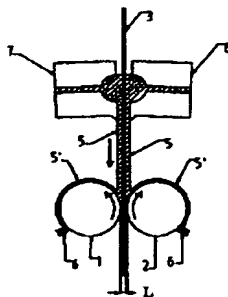
【図1】塗液の塗布に浸漬浴を用いた塗工方法を示す。

【図2】塗液の塗布にダイを用いた塗工方法を示す。

【図1】



【図2】



【図3】実施例1におけるロール間クリアランス（クリアランスL）と塗液の膜厚（膜厚）の関係を示す。

【図4】実施例1における多孔質薄膜の搬送速度に対するロール回転周速比（薄膜/ロール周速比）と塗液の膜厚（膜厚）の関係を示す。

【図5】浸漬浴とロールを一体にした塗工方法を示す。

【符号の説明】

1、2、ロール

3、薄膜

4、浸漬浴

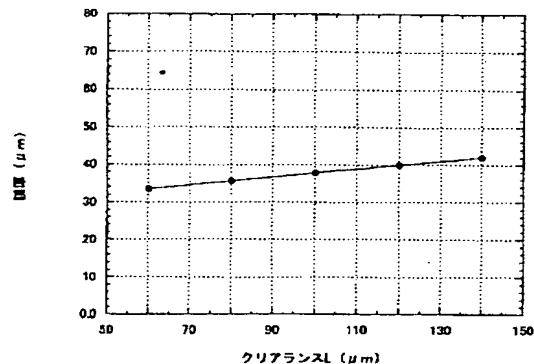
5、塗液

6、接触式ブレード掻き落とし装置

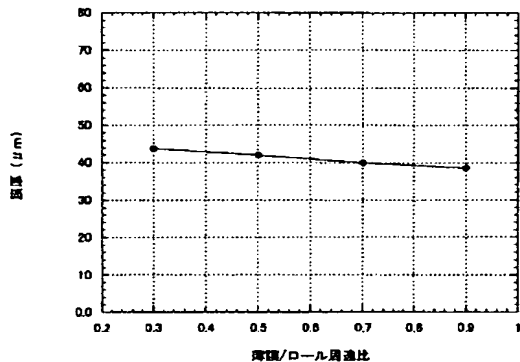
7、8、ダイ

L、ロール間クリアランス

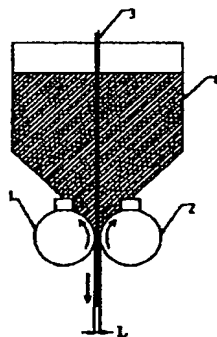
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 本元 博行
山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社岩国研究センター内

(72)発明者 大道 高弘
山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社岩国研究センター内

F ターム(参考) 4D075 AB03 AB15 AB32 AB36 AE24
BB92Z CA47 DA04 DA25
DB18 DB20 DB31 DC18 EA07
EA19 EB16 EB22
5H021 BB12 BB19 CC02 CC04 EE16
HH00 HH02 HH03 HH09 HH10